

1/1 WPAT - (C) Thomson Derwent

AN - 1973-45686U [33]

TI - Sec butylbenzohydroperoxide prepn - with subsequent prodn of phenol and methylethyl ketone

PA - (UNIC) UNION CARBIDE CORP

PN - DE2300903 A 0 DW1973-33 *

- JP48080524 A 0 DW1974-02

- FR2182802 A 19740118 DW1974-06

- FR2183296 A 19740118 DW1974-06

PR - 1972US-0216788 19720110

IC - C07C-027/00 C07C-039/04 C07C-049/00 C07C-073/06

AB - DE2300903 A

Title cpd. is produced by oxidising sec butylbenzene in which the isobutylbenzene content is less than 1% (pref. 0.5%) and which essentially free of S or olefinic substances. The reactions temp is 25 to 140 degrees C and O2 or air or O2 contg. inert gases are used as the oxidising agent. The partial pressure of the O2 is pref. ≥ 50 mm Hg. The reaction maybe continuously maintained by adding further quantities of starting substances and removing the reaction prod. at a predetermined rate. Sec butyl benzene is removed from the prods. by distn. the peroxide removed using an acid and the soln neutrallised. The reaction prods are sec. butylbenzene hydroperoxide, acetophenone and methyl ethyl phenyl carbinole. The butylbenzene hydroperoxide may be treated with acid to produce phenol and methyl ethyl ketone. Large scale prodn is possible.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Deutsche Kl.: 12 o, 27

Offenlegungsschrift 2 300 903

Aktenzeichen: P 23 00 903.2

Anmeldetag: 9. Januar 1973

Offenlegungstag: 2. August 1973

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 10. Januar 1972

Land: V. St. A.

Aktenzeichen: 216788

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Butylbenzylhydroperoxid und dessen Verwendung zur Herstellung von Phenol, Acetophenon und Methyläthylketon

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG.

Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Pechmann, E. von, Dr.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz, R., Dipl.-Ing.;
Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Wolf, Philip Frank, Rockland N. Y. (V. St. A.)

DT 2300 903

DR. ING. F. WUESTHOFF
DR. E. v. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPL. ING. R. GOETZ
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (0811) 66 20 51
TELEX 5 24 070
TELEGRAMME:
PROTEKTIPATENT MÜNCHEN
1A-42 375

2300903

B e s c h r e i b u n g
zu der Patentanmeldung

UNION CARBIDE CORPORATION
270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017, USA

betreffend

Verfahren zur Herstellung von Butylbenzylhydroperoxid
und dessen Verwendung zur Herstellung von Phenol,
Acetophenon und Methyläthylketon

Die Erfindung betrifft die Beziehung oder Wechselwirkung der Reinheit des sekundären Butylbenzols und der Möglichkeit der einfachen und billigen Herstellung obiger Substanzen durch Oxidation eines solchen sekundären Butylbenzols.

Methyläthylketon ist eine wertvolle Substanz und wird in erster Linie im Rahmen der Anstrichtechnik als Lösungsmittel angewandt. Zur Zeit besteht hier eine Versorgungslücke. Der Grund dafür liegt darin, daß Methyläthylketon als Nebenprodukt bei chemischen Prozessen anfällt, die sich im wesentlichen zur Herstellung anderer Chemikalien eignen wie Oxidation von Butanen zur Herstellung von Essigsäure. Acetophenon wird erhalten als Nebenprodukt bei einem Verfahren zur Herstellung von Styrol, jedoch ergab sich, daß dieses Verfahren in der Großtechnik nicht

309831/1190

brauchbar ist. Derzeit wird es erhalten als Nebenprodukt bei der Herstellung von Phenol und Aceton durch Oxidation von Cumol. Die Ausbeute an Acetophenon ist bei diesem Verfahren in einer Größenordnung von 1 bis 2 % der Reaktionsprodukte. Durch die geringen anfallenden Mengen konnte sich dafür noch kein Markt entwickeln.

Bisher gibt es noch keine großtechnische Herstellungsmöglichkeit von Äthylhydroperoxid. Die bekanntgewordenen Laboratoriumsverfahren sind gefährlich und aufwendig und eignen sich daher nicht für die großtechnische Produktion. Obwohl Äthylhydroperoxid ein relativ flüchtiges und reaktionsfähiges Material ist, läßt es sich leicht umwandeln zu verwertbaren peroxidischen Verbindungen, die wesentlich stabiler sind oder die ihrerseits wieder in wertvolle Produkte wie Äthanol umgewandelt werden können.

Sec.-Butylbenzolhydroperoxid findet Verwendung als freie Radikale liefernder Initiator bei der Polymerisation oder Vernetzung äthylenisch ungesättigter Verbindungen, d.h. von äthylenisch ungesättigten Monomeren und Polymeren. Es läßt sich umwandeln in das entsprechende Diperoxid. Dieses wird auf dem gleichen Gebiete angewandt, ist jedoch wünschenswerter wegen der relativ höheren Zersetzungstemperatur. So ist es besonders zweckmäßig für die Vernetzung von Polyäthylen, etwa in der gleichen Weise wie Dicumylperoxid, zur Anwendung gelangt. Zur Zeit ist jedoch dieses Hydroperoxid nicht im Handel verfügbar.

Phenol ist ein sehr bedeutendes Handelsprodukt, z.B. für die Herstellung von Phenolformaldehydharzen und als Zwischenprodukt bei der Herstellung der verschiedensten Chemikalien wie Hydrochinon, Bisphenol A und dergleichen. Das bedeutendste Verfahren zur Zeit ist die Oxidation von Cumol, die zu Cumolhydroperoxid führt, welches dann unter Bildung von Phenol und Aceton zersetzt wird.

Die Herstellung von Phenyl und Methyläthylketon durch Oxidation von sekundärem Butylbenzol geschieht über das Hydroperoxid und anschließende Zersetzung des Hydroperoxids. Kritisch für ein

309831/1190

derartiges großindustrielles Verfahren ist die Geschwindigkeit, mit der die Herstellung von Hydroperoxid möglich ist. Das ist also die die Leistung begrenzende Umsetzung. Alle Versuche zur Oxidation von sekundärem Butylbenzol nach der Literatur ergeben, daß die Oxidationsgeschwindigkeit so gering ist, daß eine großindustrielle Herstellung auf Grund dieser Umsetzung von Phenol und Methyläthylketon nicht in Frage kommt. (E.G.E. Hawkins, "J. Chem. Soc.", S. 2076 (1949), W. Fuchs et al., "Ber. 90", S. 1309 (1954), Hendry, Summary Report Nr. 17, Stanford Research Institute, Juli, 1966, Kucher et al., "J. Gen.Chem. U.S.S.R.", 30, S. 2775 (1960), Mayo, "Accounts Chem. Res.", 1, S. 193 (1968), Dissertation Elisabeth Sander, "Untersuchungen über die Oxydation einiger Kohlenwasserstoffe", Westfälische Technische Hochschule, Aachen)

Die Erfindung bringt nun Verfahren zur großindustriellen Herstellung von z.B. sekundären Butylbenzolhydroperoxid, Acetophenon, Äthylhydroperoxid, Phenol und Methyläthylketon. Tatsächlich führt das erfindungsgemäße Verfahren im Rahmen der Herstellung von Phenol, Acetophenon und Methyläthylketon zu einer Wirksamkeit von über 95 %. Dies gelingt durch die Bestimmung bestimmter kritischer Faktoren, die für die Beeinflussung der Oxidationsgeschwindigkeit von sekundärem Butylbenzol zu dem Hydroperoxid wesentlich sind.

Es wurde festgestellt, daß, wenn die Reinheit des sekundären Butylbenzols eingestellt ist auf bestimmte vorgegebene Grenzen, die Oxidationsgeschwindigkeit derart hoch sein kann, daß sie bereits direkt vergleichbar ist mit normalen Oxidationsgeschwindigkeiten bei großtechnischen Oxidationen von Cumol zu Cumolhydroperoxid. Dies bedeutet, daß das Herstellungsverfahren von Phenol auf Grund der Oxidation von sekundärem Butylbenzol direkt konkurrieren kann mit einem Herstellungsprozeß für Phenol durch die Oxidation von Cumol. Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem "Cumol-Prozeß" liegt in der Möglichkeit, große Mengen von Acetophenon und Methyläthylketon zu produzieren. Zu Methyläthylketon kann man bei dem Cumol-Prozeß

309831/1190

nicht kommen. An dessen Stelle wird als ketonisches Hauptprodukt Aceton geliefert.

Nach der Erfindung gelingt die Oxidation von sekundärem Butylbenzol, welches im wesentlichen frei von äthylenisch ungesättigten Verbindungen, von schwefelhaltigen Verbindungen, ist und weniger als 1 Gew.-% Isobutylbenzol enthält. Mit einer solchen Oxidation kommt man zu sekundärem Butylbenzolhydroperoxid, Acetophenon und Äthylhydroperoxid. Das sekundäre Butylbenzolhydroperoxid läßt sich zu Phenol und Methyläthylketon zersetzen.

Wie bereits erwähnt, erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wertvollere Produkte im Rahmen der Herstellung von Phenol als dies mit vergleichbaren anderen Prozessen bisher möglich war. Darüber hinaus stellen die Kosten des Verfahrens auch einen wesentlichen kommerziellen Faktor dar. Dies gilt insbesondere für die Oxidationsgeschwindigkeit des Ausgangsmaterials, nämlich sekundäres Butylbenzol. Sekundäres Butylbenzol kostet im wesentlichen das gleiche wie Cumol, so daß bei Zusammenrechnung der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens dieses wesentlich zweckmäßiger ist als die bekannten Verfahren, weil man wertvollere Produkte wie Phenol erhält. Darüber hinaus war man bisher der Ansicht, daß, wie bereits erwähnt, sekundäres Butylbenzol bisher nicht oxidiert werden konnte zu seinem Hydroperoxid mit einer Geschwindigkeit, die einen Vergleich mit dem Cumol-Prozeß zur Herstellung von Phenol gestatten würde.

Die Alkylierung von Benzol mit n-Butenen zur Herstellung von sekundärem Butylbenzol wird durch Säuren katalysiert. Vergleichbar mit dieser Reaktion ist die säurekatalysierte Isomerisierung von sekundärem Butylbenzol zu Isobutylbenzol. Im Gleichgewicht liegen bei einer solchen Isomerisierung etwa 2 Mol Isobutylbenzol auf 1 Mol sekundäres Butylbenzol vor. Man kann jedoch die Alkylierung von Benzol zu sekundärem Butylbenzol so führen, daß der Anteil an Isobutylbenzol minimal wird, und zwar kann sie so eingestellt werden, daß man ein sekundäres

309831/1190

Butylbenzol erhält, welches weniger als etwa 1 Gew.-% Isobutylbenzol aufweist, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%. Da die Siedepunkte von Isobutylbenzol und sekundärem Butylbenzol im wesentlichen gleich sind und auch Polarität der beiden Substanzen im wesentlichen gleiche Werte hat, so ist es außerordentlich schwierig, sich voneinander zu trennen. Es gibt kein handelsübliches Verfahren zur einfachen Trennung von Isobutylbenzol von sekundärem Butylbenzol. Wenn man nun Bedarf hat an sekundärem Butylbenzol, welches im wesentlichen frei ist von Isobutylbenzol, d.h. weniger als etwa 1 % enthält - berechnet auf Gewicht des butylierten Benzols - , so ist es notwendig, sekundäres Butylbenzol in der Weise herzustellen, daß die Bildung von Isobutylbenzol ausgeschlossen ist. Dies geschieht durch Anwendung von mäßig aktivem Säurekatalysator und relativ geringen Alkylierungstemperaturen. Der Kernpunkt bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt also in der Möglichkeit, die Existenz von Isobutylbenzol in dem sekundären Butylbenzol, welches als Ausgangsmaterial dient, zu bestimmen, also als Ausgangsmaterial für die Oxidationsreaktion für das Hydroperoxid und daraus weiteren wertvollen Produkten wie angedeutet. Spektroskopische Untersuchungen gestatten die Ermittlung großer Konzentrationen von Isobutylbenzol im sekundären Butylbenzol, jedoch für Konzentrationen in der Größenordnung von 1 Gew.-% oder darunter muß man kapillargaschromatographische Methoden anwenden. Wird im folgenden ein sekundäres Butylbenzol durch einen Gehalt von 0 % Isobutylbenzol charakterisiert, so bedeutet dies, daß Isobutylbenzol auch mit kapillargaschromatographischen Methoden nicht feststellbar ist.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es also erforderlich, eine Möglichkeit zur Ermittlung der Isobutylbenzolmenge zu haben, die sich in sekundärem Butylbenzol befindet. Es ist daher notwendig, geeignete Alkylierungsverfahren für die Herstellung des Ausgangsmaterials zum erfindungsgemäßen Verfahren auszuwählen. Es gibt bereits großtechnische Verfahren, die bei entsprechender Ausführung in der Lage sind, sekundäres Butylbenzol mit obigen Konzentrationen an Isobutylbenzol herzu-

309831/1190

stellen. Dabei werden übliche Friedel Craft Katalysatoren, Phosphorsäure auf Träger oder starke Mineralsäuren wie Schwefelsäure angewandt. Man hat schon Methoden zur Verringerung des Isobutylbenzolgehalts angewandt, jedoch ist dessen Bildung schwierig zu verhindern im Rahmen der Herstellung von sekundären Butylbenzol. Das beste, was man erwarten kann, ist minimale Konzentration an Isobutylbenzol im sekundären Butylbenzol, welches für die erfindungsgemäße Oxidation dienen soll. Vom praktischen Standpunkt aus kann im Hinblick auf die Vergleichbarkeit des erfindungsgemäßen Oxidationsprozesses mit dem bekannten Oxidationsprozeß der Anteil an Isobutylbenzol im sekundären Butylbenzol maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, betragen.

Um die Bedeutung des Einflusses von Isobutylbenzol auf die Oxidation von sekundärem Butylbenzol im Rahmen der Herstellung von Hydroperoxid zu zeigen, wird auf folgende Tabelle verwiesen. In dieser ist anhand des Isobutylbenzol-Gehalts im sekundären Butylbenzol das Ausmaß des Leistungsverlustes, des Verlusts an Wirksamkeit, der prozentuale Anteil an zunehmenden Investitionskosten und Produktionskosten im Rahmen einer Förderanlage, die eine Jahresleistung von 0,1 Mio jato Phenol erbringt.

TABELLE

Isobutylbenzol, %	1	2	5	50
Produktionsverlust, %	10-12	15-16	20	50
Leistungsverlust, %	0,6	1,2	3	30
Investitionsmehrbedarf, %	2	3	5	13
\$ bei 0,1 Mio jato	400 000	600 000	1 Mio	2 Mio
Produktionskostenanstieg, %	0,65	1,3	3,3	33
\$ bei 0,1 Mio jato	150 000	300 000	750 000	7,5 Mio

Obige Tabelle zeigt deutlich den Einfluß von Isobutylbenzol auf die Oxidationsgeschwindigkeit und auf die steigenden Kosten

309831/1190

mit abnehmender Oxidationsgeschwindigkeit. Nicht berücksichtigt sind in dieser Tabelle die wesentlich zunehmenden Kosten für die Destillation des Reaktionsprodukts zur Abtrennung der unerwünschten Nebenprodukte infolge der Oxidation von Isobutylbenzol. Diese Aufarbeitungskosten belasten wesentlich die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Oxidation von sekundärem Butylbenzol im Rahmen der Herstellung von Phenol und Methyläthylketon.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit der Herstellung von zumindest 10 Gew.-% Acetophenol unter Bedingungen für hohe Oxidationswirksamkeit und insgesamt gute Leistungsfähigkeit im Rahmen der Herstellung von Phenol und Methyläthylketon. Eine so große Ausbeute an Acetophenon ist bei dieser Art von Reaktionen einmalig, insbesondere im Vergleich mit den Acetophenonmengen, die man bei der Cumol-Oxidation erhält, die in der Größenordnung von etwa 2 bis 3 Gew.-% liegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt folgende Stufen:

1. In einen Reaktor wird sekundäres Butylbenzol, enthaltend 0 bis etwa 25 Gew.-% sekundäres Butylbenzolhydroperoxid, eingebracht und der Reaktor bei einer Temperatur von etwa 75 bis 140°C gehalten.
2. Durch das Ausgangsmaterial im Reaktor wird sauerstoffhaltiges Gas durchgeleitet, um sekundäres Butylbenzol zu oxidieren und Äthylhydroperoxid aus der Reaktionsmasse abzustreifen.
3. Es ist auch möglich, weiter sekundäres Butylbenzol in die Reaktionsmasse einzuführen und gleichzeitig eine Lösung, enthaltend höhere Konzentration an Hydroperoxid auszutragen. Gleichgültig, ob man zusätzlich sekundäres Butylbenzol zubringt oder nicht, läßt sich ein Produkt vorbestimmter Konzentration an Hydroperoxid durch die Oxidationsreaktion erhalten. Das Reaktionsprodukt enthält im wesentlichen sekundäres Butylbenzolhydroperoxid und Acetophenon. Wird

309831/1190

zusätzlich ein Reaktionsmittel eingebracht, so muß zur Aufrechterhaltung des konstanten Volumens im Reaktor gleichzeitig kontinuierlich Reaktionsprodukt abgezogen werden. Die Geschwindigkeit der Zugabe zusätzlichen Reaktionsmittels ist eine Möglichkeit zur Vorbestimmung der Konzentration an Hydroperoxid im Reaktionsgemisch.

4. Das aus dem Reaktor ausgetragene Reaktionsgemisch wird abdestilliert zur Entfernung nicht umgesetzten sekundären Butylbenzols, woraufhin man ein Gemisch von sekundärem Butylbenzolhydroperoxid und Acetophenon erhält. Als Nebenprodukt fällt Methyläthylphenylcarbinol an, und zwar in etwa einem Mengenanteil von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf sekundäres Butylbenzol, welches umgesetzt worden ist.
5. Das sekundäre Butylbenzolhydroperoxid, Acetophenon und Methyläthylphenylcarbinol enthaltende Reaktionsgemisch wird nun mit einem sauren Katalysator behandelt, um das Peroxid in Phenol und Methyläthylketon zu zersetzen.
6. Diese Reaktionslösung wird dann mit einer Lauge behandelt, um den sauren Katalysator zu neutralisieren.
7. Die Reaktionsprodukte werden getrennt.

Das in den Verfahrensstufen 4 und 7 gewonnene, nicht umgesetzte sekundäre Butylbenzol wird in die Verfahrensstufen 1 oder 3 wieder rückgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich ohne Schwierigkeiten kontinuierlich durchführen. Die Anfangscharge für Verfahrensstufe 1 dient zur Füllung des Reaktors. Ist das System eingefahren, so führt die Oxidationsreaktion in der 2. Verfahrensstufe zu der angestrebten Konzentration an sekundärem Butylbenzolhydroperoxid. Bei entsprechender Nachspeisung in den Reaktor kann gleichzeitig Reaktionsgemisch, enthaltend die angestrebte Konzentration an Peroxid, abgezogen werden.

309831/1190

Da bei der Oxidation von sekundärem Butylbenzol große Mengen an Acetophenon anfallen, erhält man folglich als wertvolles Nebenprodukt Äthylhydroperoxid. Wenn nun dieses in der Reaktionslösung belassen wird, so wird es hindernd auf die Bildung von sekundärem Butylbenzolhydroperoxid wirken. Daher ist es wünschenswert, die sich bildende Lösung von Äthylhydroperoxid zu befreien. Dies erreicht man, indem ein sauerstoffhaltiges Gas durch den Ansatz geleitet wird, so daß man gleichzeitig die angestrebte Oxidation und ein Abstreifen von Äthylhydroperoxid beobachten kann. Das abgedampfte Äthylhydroperoxid im Gasstrom wird durch Waschen oder Kondensation gewonnen.

Die Nachspeisegeschwindigkeit in den Reaktor während der Oxidation wird abgestimmt auf die Austragggeschwindigkeit, um die gewünschte Konzentration an sekundärem Butylbenzolhydroperoxid im Reaktionsgemisch aufrechtzuerhalten.

Zur Oxidation wendet man zweckmäßigerweise ein Sauerstoff und Inertgas enthaltendes System an. Man kann zwar Sauerstoff allein auch anwenden, jedoch ist inertes Gas wünschenswert, um Äthylhydroperoxid abstreifen zu können. Für diesen Zweck eignet sich Luft, Gasgemische von Sauerstoff mit Stickstoff, Argon, Kohlendioxid oder dergleichen. Der minimale Sauerstoff-Partialdruck im Reaktorsystem für annähernd maximale Oxidationsgeschwindigkeiten beträgt 50 mm Hg, wenn die Flüssigkeit im Reaktor gerührt wird. Niedrere Partialdrücke können angewandt werden, jedoch ist die Folge eine Verringerung der Oxidationsgeschwindigkeit. Höhere Sauerstoffdrücke, insbesondere über dem Sauerstoff-Partialdruck in der Atmosphäre, lassen sich anwenden zur Verbesserung des Massentransports von Sauerstoff und zur Überwindung der Unzulänglichkeiten durch das Rühren. Die in der Praxis anzuwendende obere Grenze des Sauerstoff-Partialdrucks ergibt sich aus den Arbeitsbedingungen, wie Wahl eines entsprechenden Partialdrucks, um explosive Gasgemische innerhalb der ausgetragenen Reaktionsgase zu vermeiden. Der untere Grenzwert für den gesamten Druck des sauerstoffhaltigen Gases ergibt sich aus der Höhe der zu spülenden Flüssigkeitssäule und dem

309831/1190

Rückstau der Gasableitung. Luft mit einem Druck von etwa 1 bis 10 at hat sich als sauerstoffhaltiges Gas für dieses Verfahren als sehr zweckmäßig erwiesen.

Bei kontinuierlicher Betriebsführung ist es wünschenswert, im Ausgangsgemisch neben sekundärem Butylbenzol auch dessen Hydroperoxid zu haben. Dies vermeidet eine Verzögerung des Einsetzens der Reaktion, und die kontinuierliche Betriebsführung ist gewährleistet. Man kann die kontinuierliche Betriebsführung verzögern, bis die Konzentration an sekundärem Butylbenzolphydroperoxid in der Anfangscharge erreicht ist. Dann wird gleichzeitig nachgespeist, und zwar entweder sekundäres Butylbenzol oder dessen Gemisch mit Hydroperoxid, während gleichzeitig die Reaktionsmasse abgezogen wird.

Die Oxidationsreaktion kann in einem einzigen Reaktor oder in einer Vielzahl von in Serie geschalteten oder Röhrenreaktoren durchgeführt werden, wobei die Reaktion selbst stufenweise über die ganze Reaktorlänge erfolgt. Es wurde festgestellt, daß bei Ansteigen der Konzentration an sekundärem Butylbenzolphydroperoxid in der Reaktionsflüssigkeit es zweckmäßig ist, laufend oder periodisch die Reaktionstemperatur zu senken. Dadurch wird die Peroxidzerersetzung in der Flüssigkeit verringert. Demzufolge wird man die höchste Reaktionstemperatur im allgemeinen zu Beginn der Oxidation und die tiefste Temperatur an dem Punkt anwenden, wo maximale Konzentration vorliegen soll. In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird die Temperatur konstant über die ganze Reaktionsphase verringert.

Dies kann durch verschiedene Maßnahmen geschehen, z.B. kann man in einen einzigen, mit einem Wassermantel versehenen Reaktor einspeisen, die vollständige Reaktion wird erreicht, indem die Reaktion bei Maximaltemperatur gestartet wird, d.h. bei einer Temperatur von z.B. 140°C. Die Temperatur sinkt dann ab bis zur Erreichung der gewünschten Peroxidkonzentration auf z.B. 75°C. Ein solches System läßt sich jedoch nicht kontinuierlich durchführen.

309831/1190

Bevorzugt erfolgt die Oxidation jedoch in einer Vielzahl von in Serie angeordneten Reaktoren und bei unterschiedlichen Temperaturen oder innerhalb eines Röhrenreaktors, über dessen Länge die Temperatur abfällt. So kann^{man}/in jeder Stufe, je nach der Verweilzeit, die entsprechende Temperatur vorgeben, die für die angestrebte Peroxidkonzentration möglich ist.

Ist die angestrebte Hydroperoxidkonzentration erreicht, so wird die Reaktionsflüssigkeit zur Gewinnung von sekundärem Butylbenzolhydroperoxid und Acetophenon aufgearbeitet. Um die Menge des aufzuarbeitenden Materials herabzusetzen, ist es wünschenswert, jedoch nicht erforderlich, nicht umgesetztes sekundäres Butylbenzol aus der Reaktionsflüssigkeit zuerst abzuscheiden. Dies geschieht durch eine Schnellverdampfung bei Normaldruck oder vermindertem Druck. Das abgestreifte Destillat wird in eine frühere Verfahrensstufe rückgeleitet.

Zur Auftrennung des Gemischs von Hydroperoxid, Acetophenon und Methyläthylphenylcarbinol wird mit einer wäßrig-alkalischen Lösung extrahiert, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Tetramethylammoniumhydroxid. Die Konzentration der Base in Wasser kann weitgehend schwanken. Für einfache Handhabung sollte jedoch die Lösung einen Laugengehalt von etwa 10 bis 50 % haben. Die Extraktion findet in einem oder mehreren Stufen, abhängig von Volumen und Konzentration der Laugenlösung statt. Dadurch wird das Hydroperoxid in das basische Salz überführt, welches wasserlöslich ist. Ins Waschwasser geht auch eine geringe Menge von Acetophenon. Alle organischen Verunreinigungen lassen sich leicht entfernen durch Rückwaschen des wäßrigen Extrakts mit einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, vorzugsweise sekundärem Butylbenzol. Das Hydroperoxid kann man als unlösliche Phase durch Behandeln der Laugenlösung mit einer schwachen Säure wie Kohlensäure (gebildet durch CO_2 -Zugabe) oder Essigsäure erhalten. Bei einer solchen Säurebehandlung ist es jedoch wesentlich, eine Umlagerung zu Phenol und Methyläthylketon zu vermeiden. Die abgetrennte Hydroperoxidphase kann man auf mechanische Weise, wie durch Dekantieren, erhalten.

309831/1190

Die Auftrennung von Acetophenon und Methyläthylcarbinol kann durch einfache Destillation vorgenommen werden. Diese wird erleichtert, indem das Gemisch mit einer sehr geringen Menge einer starken Säure wie Schwefelsäure, Trichloressigsäure oder Flußsäure behandelt wird, wodurch das Carbinol zu dem entsprechenden Olefin entwässert und das Olefin aus dem Gemisch mit Acetophenon abdestilliert werden kann.

Soll nun die Zersetzung von sekundärem Butylbenzolhydroperoxid zu Phenol und Methyläthylketon angestrebt werden, so ist es wünschenswert, jedoch nicht kritisch, diese Zersetzung vorzunehmen, nachdem nicht umgesetztes sekundäres Butylbenzol aus der sekundäres Butylbenzolhydroperoxid, Acetophenon und Methyläthylphenylcarbinol enthaltenden Reaktionsflüssigkeit abgestreift wurde.

Diese Reaktionsflüssigkeit wird dann mit einer relativ starken Säure, d.h. einer Säure, die mindestens so stark ist wie Ameisensäure, behandelt (Ameisensäure, Chloressigsäure, Trichloressigsäure, Gemisch von SO_2 und Wasser, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Flußsäure, Natriumbisulfat, Toluolsulfonsäure, Ionenaustauscherharz auf Basis von Sulfonsäuregruppen). Dadurch erfolgt die Zersetzung des Hydroperoxids zu Phenol und Methyläthylketon, und die Entwässerung von Methyläthylphenolcarbinol zu dem entsprechenden Olefin. Die Säuremenge ist nicht kritisch und kann zwischen etwa 5 und 1000 ppm liegen - bezogen auf das Gewicht der Flüssigkeit -. Die Zersetzungsreaktion ist exotherm, so daß man sie bei etwa Raumtemperatur bis ca. 125°C durchführen kann. Die Temperatur bei der Reaktion läßt sich einstellen durch Anpassung der Säurekonzentration und des Kühlsystems in der gewünschten Richtung.

Die Auftrennung der Zersetzungsprodukte geschieht in üblicher Weise, in der Hauptsache durch Destillation.

309831/1190

Um die Erfindung gegenüber den bekannten Prozessen klarzustellen, kann man das erfindungsgemäße Verfahren mit der Oxidation von Cumol und Zersetzung des dabei gebildeten Cumolhydroperoxids vergleichen. Die Produktivität (in kg je Stunde und Volumeneinheit des Reaktors) ist für das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen in der gleichen Größenordnung als bei den vergleichswisen Cumolverfahren, jedoch sind die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Produkte wertvoller.

Die Oxidation von sekundärem Butylbenzol wird in einem Reaktor oder einer Reihe von Reaktoren durchgeführt. Es handelt sich dabei um jeweils zylindrische Glasgefäße, Höhe 15 cm, Durchmesser 6,3 cm. Durch die Mitte des Reaktorkopfes tritt ein Spülrohr mit einem Verteiler, dessen Ende sich nahe dem Gefäßboden befindet, ein. Bei dem Verteiler handelt es sich um 15 gleichmäßig versetzte Düsen über einer halbkugeligen Fläche. Vom Reaktorkopf kann ein Eintauchthermometer bis unter das Flüssigkeitsniveau eingeführt werden. Ein wassergekühlter Kondensator war mit dem Reaktionsgefäß verbunden und wurde auf einer Temperatur gehalten, so daß das sekundäre Butylbenzol rückkondensierte. Der Kondensator war oben versehen mit einer mit Trockeneis gekühlten Falle für noch gasförmig austretendes Material. Die Einspeisung von Material geschah in den Kopf des Reaktors. Die Austragung erfolgte über ein bis an den Reaktorboden reichendes Austragrohr. Die verschiedenen Lösungen wurden in und aus den Reaktoren gepumpt und konstantes Niveau durch entsprechende Einstellung der Pumpen aufrecht erhalten. Das ganze System gestattete eine Variation der Verweilzeiten der Massen innerhalb des Reaktors. Die Reaktortemperaturen wurden durch mehrere konstante Bäder, in die der Reaktor gestellt werden kann, aufrecht erhalten und geregelt.

Wenn nicht anders angegeben, wurde in den Beispielen sekundäres Butylbenzol (SecBB) mit einer Reinheit von mindestens 99 % angewandt, welches bis zu farblos mit Schwefelsäure gewaschen war. Dieses gewaschene sekundäre Butylbenzol wurde weiter mit einer Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen und

309831/1190

über Natronsulfat getrocknet. Anschließend wurde bei Normaldruck und einer Temperatur von 172 bis 173°C destilliert (Brechungsindex 1,4889 bei 22°C). Durch Dampfphasenchromatographie ergab sich, daß eine Reinheit von 99,5 Gew.-% vorlag, wobei 0,5 Gew.-% tertiäres Butylbenzol und 0 % Isobutylbenzol vorhanden waren. Bei allen Prozentangaben in den Beispielen handelt es sich um Gewichts-% in der Probe selbst.

Beispiel 1

In Tabelle 1 ist die Leistung der 5 oben erwähnten, in Serie angeordneten Reaktoren hinsichtlich der Reaktionsprodukte zusammengefaßt. Die Verweilzeit in jedem Reaktor betrug 3,5 h. Chargiert wurde mit 1,68 Gew.-% sekundärem Butylbenzolhydroperoxid in sekundärem Butylbenzol in den ersten Reaktor. Die Aufgabe in die zweiten bis fünften Reaktoren entsprach dem Ablauf aus dem vorhergehenden Reaktor. Die Oxidation innerhalb der 5 Reaktoren erfolgte mit Luft unter Normaldruck.

Tabelle 1

Reaktor	Reaktor- Temperatur (°C)	sec-BBHP ^b im Reakt.- Produkt (Gew.-%)	sec-BBHP	Selektivität für Aceto- phenon	MEPC ^c
1	117-119	7,23	0,862	0,079	0,058
2	114-115	13,18	0,847	0,105	0,047
3	110-111	18,68	0,838	0,122	0,041
4	107-108	23,13	0,836	0,130	0,033
5	105	26,33	0,828	0,134	0,038

a sec-Butylbenzol

b sec-Butylbenzolhydroperoxid

c Methyläthylphenylcarbinol

d die "Selektivität" für ein spezielles Produkt ergibt sich aus

309831/1190

der Beziehung z.B. für

$$\text{SecBBHP} = \frac{\text{Mol secBBHP gebildet}}{\text{Mol secBB verbraucht}},$$

sinngemäß für Acetophenon und MEPC.

Bei einem kontinuierlichen Verfahren, wenn Methyläthylphenylcarbinol dehydriert und letztlich rückgeleitet wird, ergibt sich die "Selektivität" für sekundäres Butylbenzohydroperoxid aus den gebildeten Mengen, gebrochen durch Verbrauch an sekundärem Butylbenzol, abzüglich dem Methyläthylphenylcarbinol.

Die Leistung hinsichtlich der oxidierten Produkte ist folglich

$$\frac{\text{Mol BBHP gebildet} + \text{Mol Acetophenon gebildet}}{\text{Mol secBB verbraucht} - \text{Mol MEPC gebildet}}$$

Die flüssigen Produkte aus dem 5. Reaktor machten 1,9 Gew.-% der gesamten durchgeleiteten Masse aus. Sie bestand im wesentlichen aus drei Komponenten, und zwar 86,9 Gew.-% sec-BB, 10,8 Gew.-% Äthylhydroperoxid und 2,3 Gew.-% Wasser.

Die folgenden absatzweisen Reaktionen der Beispiele 2 bis 4 fanden in einem obigen Reaktor, jedoch ohne Betrieb der Pumpe statt.

Beispiel 2

100 cm³ (85,58 g) reines sec-BB wurden mit reinem Sauerstoff (745 mm Hg, Strömungsgeschwindigkeit 190 cm³/min) ausgespült, 222 min eine Badtemperatur von 135°C und 186 min eine Badtemperatur von 125°C aufrecht erhalten. Die Restlösung (80,96 g) enthielt 13,55 g sec-BBHP (16,74 Gew.-%), entsprechend einer Ausbeute von 84,1 %, bezogen auf die Summe oxidierter Produkte. Die Ausbeute an Acetophenon betrug 12,8 % und an Methyläthylphenylcarbinol 4 %. Beim Erhitzen von 80 cm³ (7093 g) obiger Lösung während 301 min bei einer Badtemperatur von 115°C unter

309831/1190

gleichem Sauerstoffstrom erhielt man 67,43 g Lösung, in der sich mit einer Ausbeute von 79,9 % 15,48 g sec-BBHP (22,96 Gew.-%) befanden. Weiters erhielt man 2,29 g (16,3 %) Acetophenon und Methyläthylphenylcarbinol, entsprechend 3,8 %.

Beispiel 3

Aus 74 cm³ (63,34 g) sec-BB und 6 cm³ (6,4 g) 95,5 %igem sec-BBHP erhielt man eine 8,58 Gew.-%ige Lösung von sec-BBHP. Diese Lösung wurde nach Beispiel 2 bei einer Badtemperatur von 115°C 401 min in Sauerstoff gehalten. Man erhielt eine Lösung von 66,05 g, in der sich 18,06 Gew.-% (11,93 g) sec-BBHP, entsprechend 88,4 % Ausbeute befanden. Die Ausbeute an Acetophenon betrug 8 % und an Methyläthylphenylcarbinol 3,6 %. Dieser Reaktionsrückstand wurde 337 min bei einer Badtemperatur von 110°C weiterbehandelt. Man erhielt eine Lösung von 65,82 g, in welcher sich 16,62 g sec-BBHP (25,21 Gew.-%), entsprechend einer Ausbeute von 83 % und Methyläthylphenylcarbinol, entsprechend einer Ausbeute von 5,6 %, befanden. Wurde diese Rückstandslösung 322 min bei einer Badtemperatur von 105°C weiterbehandelt, so erhielt man 64,96 g, die entsprechend einer Ausbeute von 27,94 Gew.-% 18,15 g sec-BBHP (81,4 %) neben 12,5 % Acetophenon und 6,1 % Methyläthylphenylcarbinol enthielt. Weitere Umsetzungen bei tieferen Temperaturen erhöhten die erhaltene Menge an sec-BBHP. Die Umsetzung war jedoch relativ langsam.

Beispiel 4

In obigem Reaktor unter im wesentlichen gleichen Bedingungen wurde sec-BB bei 118°C oxidiert. Die Variation bestand darin, daß der Sauerstoffdruck zwischen 150 und 760 mm Hg schwankte. Durch Zumischen von Stickstoff konnte unter Normaldruck gearbeitet werden. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Dieser Tabelle kann entnommen werden, daß praktisch keine Änderung in der Produktionsgeschwindigkeit von

309831/1190

sec-BBHP in Abhängigkeit von steigendem Sauerstoff-Partialdruck erfolgt.

Tabelle 2

O_2 mm Hg	Bildungsgeschwindigkeit von sec-BBHP in Mol/l.min
152	$1,9 \cdot 10^3$
225	keine merkliche Änderung
275	keine merkliche Änderung
760	$1,9 \cdot 10^3$

Beispiel 5.

In einem einzigen Reaktor wurde bei $118^\circ C$ und einem Sauerstoffdruck von etwa 155 mm Hg das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt, wobei neben dem sec-BB unterschiedliche Mengen von Isobutylbenzol eingespeist wurden. In Tabelle 3 sind die Analysen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Änderung der Geschwindigkeit der Hydroperoxidbildung als Funktion des Molbruchs (Gew.-%) von Isobutylbenzol in sekundären Butylbenzol zusammengefaßt. Die Ausbeuten an den angestrebten Produkten fallen ab mit steigendem Anteil an Isobutylbenzol. Durch die Autoxidation von Isobutylbenzol wurden in der Reaktionsmasse folgende Nebenprodukte festgestellt: 1-Phenyl-2-methyl-1-propylhydroperoxid, 1-Phenyl-2-methyl-1-propanol, 1-Phenyl-2-methyl-1-propanon, Benzaldehyd, 1-Phenyl-2-methyl-2-propylhydroperoxid, 1-Phenyl-2-methyl-2-propanol und 1,2-Diphenyläthan.

Tabelle 3

Konzentration von Iso-BB in sec-BB (Gew.-%)	Stationärer Zustand (Gew.-%)	Relative Hydroper- oxid-Bildungsge- schwindigkeit
0	7,92	1,000
1,0	7,19	0,907
1,65	6,77	0,855
2,0	6,67	0,842
3,5	6,47	0,816
8,9	5,98	0,755
50,0	3,61	0,456

Beispiel 6

In Abwandlung des Beispiels 5 wurde hier der Einfluß unterschiedlicher Mengen isomerer Phenylbutene (cis- und trans-2-Phenyl-2-buten und α -Äthylstyrol) auf die Ausbeute untersucht. In der Tabelle 4 sind die Werte zusammengefaßt. Die Analyse von den Reaktionsprodukten, wie sie in Tabelle 4 dargestellt sind, zeigte ein Abnehmen der Bildungsgeschwindigkeit von sec-BBHP und eine Zunahme von farbbildenden Stoffen in der Lösung mit steigender Konzentration an Phenylbutenen im Ansatz. In Tabelle 5 ist die Veränderung der Ausbeuten in Abhängigkeit von der Phenylbuten-Konzentration dargestellt.

309831/1190

Tabelle 4

Phenylbutene ^{†)} (ppm)	Mole/l·min sec-BBHP bei 118°C	Farbe (Pt-Co)
0	0,112	30
50	0,114	40
100	0,106	50
500	0,107	60
1000	0,102	70
5000	0,098	65
15000	0,091	175
30000	0,084	250

+) "Phenylbutene" sind ein Gemisch von trans-2-Phenylbuten, α -Äthylstyrol und cis-2-Phenyl-2-buten im Gewichtsverhältnis von 0,083 : 0,185 : 1,00.

Tabelle 5

Phenylbutene (ppm)	sec-BBHP	Selektivität für Acetophenon	MEPC
0	0,882	0,050	0,067
50	0,883	0,063	0,055
100	0,959	0,060	0,081

Bei den Phenylbuten-Anteilen 5000, 15 000 und 30 000 ppm zeigte die Dampfphasenchromatographie einen fremden Peak, der den des Acetophenons überlappt. Dieser Peak wurde versuchsweise identifiziert als ein Gemisch von isomeren Phenylbutenoxiden, die ihrerseits aus den vorhandenen Olefinen stammten. Die letzten 3 Werte der Tabelle sind korrigiert durch Abziehen dieser Peak-Werte von dem Acetophenon-Peak.

Beispiel 7

In einer kontinuierlichen Autoxidation in einem einzigen Reaktor bei 118°C und 760 mm Hg Luft wurde die Oxidation von 75 % rückgeleitetem sec-BB und 25 % reinem sec-BB durchgeführt. Das rückgeleitete Butylbenzol enthielt noch 1,65 % Acetophenon, 0,45 % Methyläthylphenylcarbinol und 0,49 % sec-BBHP. Es wurde erhalten durch Abstreifen des Restes aus Beispiel 1 und Waschen mit 10 %iger Lauge. Die Bildungsgeschwindigkeit von sec-BBHP betrug 0,121 Mol/l·h, während diese für reines sec-BB nur 0,113 Mol/l·h - wie oben festgestellt - betrug. Die Ausbeuten an sec-BBHP, Acetophenon und Methyläthylphenylcarbinol betrugen 89,7 %, 8 % bzw. 2,3 % gegenüber den Werten von 86,2 bzw. 2,9 bzw. 5,8 % bei sonst identischen Bedingungen, jedoch Anwendung von nur reinem Butylbenzol.

Beispiel 8

Es wurde nun eine so erhaltene Konzentration von sec-BBHP mit Hilfe von 100 ppm SO₂ und 1000 ppm H₂O in Methyläthylketon und Phenol zersetzt. Die zurückbleibendenkonzentrierten oxidierten Lösungen enthielten 74,59 Gew.-% sec-BBHP, 7,33 Gew.-% Methyläthylphenylcarbinol, 6,18 Gew.-% Acetophenon und 13,96 Gew.-% sec-BB. Die Reaktionen wurden durchgeführt in einem Glasrohr, Durchmesser 2,5 cm, Höhe 7,6 cm. Anfänglich wurde 4 % der gesamten Reaktionslösung, die in der Hauptsache Methyläthylketon und Phenol enthielt, eingespeist. Die Reaktionstemperaturen betrugen 25 bis 70°C, die Reaktionszeiten 1 bis 20 min und reichten aus zur Zersetzung im wesentlichen von den gesamten sec-BBHP und für die Entwässerung von allem Methyläthylphenylcarbinol zu einem Gemisch der isomeren 2-Phenyl-2-butene und α-Äthylstyrol.

Um die Wirksamkeit der SO₂-katalysierten Reaktionen zu bestimmen, wurde eine Lösung hergestellt, enthaltend 0,757 g sec-BBHP, 0,386 g MEPC und 0,293 g Acetophenon. Diese Lösung

309831/1190

wurde aufgelöst in 25 cm³ eines äquimolaren Gemischs von Aceton und Phenol. Das ganze wurde dann 2 min bei 70°C mit etwa 100 ppm SO₂ und etwa 1000 ppm H₂O behandelt. Danach ergab sich, daß kein sec-BBHP und auch kein MEPC vorlagen. Die Analyse auf Methyläthylketon ergab einen Anteil von 0,314 g, entsprechend 97,95 % Ausbeute und Phenylbutene von 0,334 g, entsprechend 90,29 % Ausbeute.

Patentansprüche

309831/1190

DR. ING. F. WUESTHOFF
 DR. E. v. PEOHMANN
 DR. ING. D. BEHKENS
 DIPL. ING. R. GOETZ
 PATENTANWÄLTE

22

8 MÜNCHEN 90
 SCHWEIGERSTRASSE 2
 TELEFON (0811) 66 20 51
 TELEK 5 24 070
 TELEGRAMME:
 PROTEKTPATENT MÜNCHEN

1A-42 375

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von ~~tertiärem~~ ^{sekundärem^{*}} Butylbenzolhydroperoxid durch Oxidation von sekundärem Butylbenzol, dadurch gekennzeichnet, daß man ein sekundäres Butylbenzol anwendet, welches weniger als 1 Gew.-% Isobutylbenzol enthält und im wesentlichen frei ist von Schwefel und olefinischen Doppelbindungen.

~~2. Verwendung des nach Anspruch 1 erhaltenen Butylbenzolhydroperoxids zur Herstellung von Methyläthylketon, Phenol und Acetophenon durch Zersetzung, insbesondere nach vorheriger Entfernung von Äthylhydroperoxid, wobei man im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens das nicht umgesetzte sekundäre Butylbenzol wieder in die Oxidation rückführt.~~

X geändert gemäß Eingabe
 eingegangen am 30.4.73

ausgeschrieben
 geändert gemäß Eingabe
 eingegangen am 30.4.73

8173

309831/1190

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)